

论著 DOI: 10.16369/j.ohcr.issn.1007-1326.2025.240494

· 实验研究 ·

# 连续流动分析-亚甲基蓝光度法测定工作场所空气中硫化氢

郑倩清, 余万祥, 刘浩中

中山市疾病预防控制中心, 广东 中山 528400

**摘要:** 目的 建立工作场所空气中硫化氢的连续流动分析-亚甲基蓝光度测定方法, 提高硫化氢吸收液的稳定性, 为工作场所空气中硫化氢的测定提供技术参考。方法 在碱性三乙醇胺吸收液中, 加入羧甲基纤维素钠作为保护胶体, 采用亚甲基蓝光度法, 连续流动注射仪测定工作场所空气中的硫化氢。结果 硫化氢质量浓度在 0.05~5.00 mg/L 区间线性关系良好, 相关系数为 0.999 7, 最低检出浓度为 0.001 mg/m<sup>3</sup>, 最低定量浓度为 0.004 mg/m<sup>3</sup> (以吸收液为 5.00 mL, 采集 7.5 L 空气样品计); 采样效率为 100%; 批内和批间相对标准偏差分别为 0.19%~1.07% 和 1.53%~2.41%; 加标回收率为 98.9%~103.2%; 样品在 20~25 ℃ 下至少可保存 5 d, 4~8 ℃ 下至少可保存 10 d。结论 该方法准确、高效、快速、环保, 检出限低, 稳定性好, 适用于工作场所空气中硫化氢的批量检测。

**关键词:** 连续流动分析; 亚甲基蓝; 空气; 硫化氢; 检测

中图分类号: R113; R134 文献标志码: A 文章编号: 1007-1326(2025)02-0265-05

引用: 郑倩清, 余万祥, 刘浩中. 连续流动分析-亚甲基蓝光度法测定工作场所空气中硫化氢[J]. 职业卫生与应急救援, 2025, 43(2): 265~269.

**Determination of hydrogen sulfide in workplace air by continuous flow analysis-methylene blue photometric method** ZHENG Qianqing, YU Wanxiang, LIU Haozhong (Zhongshan Center for Disease Control and Prevention, Zhongshan, Guangdong 528400, China)

**Abstract: Objective** The detection method of hydrogen sulfide in the workplace air by continuous flow analysis-methylene blue photometric method was established to improve the stability of hydrogen sulfide absorption solution and provide a scientific basis for the determination of hydrogen sulfide in workplace air. **Methods** Sodium carboxymethyl cellulose was used as a protective colloid in the alkaline solution containing triethanolamine. Hydrogen sulfide was determined by methylene blue spectrophotometry using a continuous flow injection apparatus. **Results** The linear relationship between the mass concentration of hydrogen sulfide was good in the range of 0.05 to 5.00 mg/L. The correlation coefficient was 0.999 7, the minimum detectable concentration was 0.001 mg/m<sup>3</sup>, and the minimum quantitative concentration was 0.004 mg/m<sup>3</sup> (calculated using 5.00 mL absorption solution and 7.5 L sample collection). Sampling efficiency was 100%. The intra-lot relative standard deviation and inter-lot relative standard deviation were 0.19% to 1.07% and 1.53% to 2.41%, respectively. The recoveries were 98.9% to 103.2%. Samples could be stored at 20 to 25 ℃ for at least 5 days and at 4 to 8 ℃ for at least 10 days. **Conclusions** The method is accurate, efficient, rapid, environmentally friendly, with a low detection limit and good stability, making it suitable for batch detection of hydrogen sulfide in workplace air.

**Keywords:** continuous flow analysis; methylene blue; air; hydrogen sulfide; detection

硫化氢是一种无色、可燃、有剧毒的酸性气体<sup>[1-2]</sup>。作为一种神经毒剂, 硫化氢能经呼吸道和消化道摄入, 抑制细胞色素氧化酶, 导致细胞内窒息, 引起机体呼吸困难甚至神经中枢麻痹致死<sup>[3]</sup>。环境空气中的硫化氢除了对人体产生危害外, 与水结合后还对

基金项目: 中山市社会公益与基础研究项目(2023B1096)

作者简介: 郑倩清(1984—), 女, 大学本科, 副主任技师

多种金属及塑料具有腐蚀性, 造成环境污染<sup>[4-5]</sup>。石油开采、化工生产、阴沟清洗作业等工作场所中均可能产生大量硫化氢气体, 若防范不当会导致职业性急性中毒, 严重时将出现“闪电式”死亡<sup>[6-7]</sup>。1992—2017 年, 我国共发生 275 起硫化氢中毒事故, 造成了严重的人员伤亡及经济损失<sup>[8]</sup>。

不同领域对硫化氢的采集与检测要求不一, 国

内外常见的检测方法有硝酸银比色法<sup>[9]</sup>、分光光度法<sup>[10]</sup>、离子色谱法<sup>[11]</sup>、气相色谱法<sup>[12]</sup>、荧光探针法<sup>[13]</sup>等。GBZ/T 160.33—2004《工作场所空气有毒物质测定 硫化物》<sup>[9]</sup>采用硝酸银比色法测定硫化氢,硝酸银比色法通过目视比色,受人员主观因素影响大,检出限较高,准确度和重复性较差,且使用剧毒试剂亚砷酸钠配制吸收液,危害检测及采样人员的身体健康<sup>[14]</sup>。《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)<sup>[15]</sup>中采用亚甲基蓝分光光度法测定硫化氢,该方法灵敏度高,但样品保存时间短,反应时间长,不利于大批量样品检测。离子色谱法和气相色谱法仪器维护成本高,操作繁琐。与上述方法相比,连续流动分析法具有分析速度快、灵敏度高、应用范围宽、仪器操作简易等优点。连续流动分析法通过在管路中有规律地注入空气气泡,把试液间隔成小的反应单元,实验人员可实时观察气泡的完整均匀性及反应情况,快速判断实验过程中出现的问题<sup>[16]</sup>。此外,空气气泡分割技术在连续进样过程中,能有效降低溶液的扩散和样品带来的影响,确保每个反应单元反应完全。相较于比色法试剂用量大、操作繁琐、对人员危害大,连续流动分析法中试剂及样品用量少,可大批量分析样品,降低了实验成本及对环境的危害。因此,本研究拟应用连续流动分析技术,研究低毒、稳定的样品吸收液及仪器分析条件,建立连续流动分析-亚甲基蓝光度法测定工作场所空气中的硫化氢,为推进空气污染防治、保障从业人员作业安全及市民健康提供科学依据,为突发公共卫生事件应急检测提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

AA100 连续流动注射仪、XY-2 随机自动取样器、数字式双光束比色计检测器(均购自德国 SEAL 公司);Milli-Q Element 超纯水系统(法国 Millipore 公司);电子天平(上海梅特勒公司);超声波清洗机(无锡比朗实验仪器制造有限公司);双层圆盘电炉[方科仪器(常州)有限公司]。

三氯化铁、氢氧化钠(优级纯,西亚试剂);三乙醇胺(分析纯,西亚试剂);N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐(西亚试剂);盐酸(优级纯,广州化学试剂厂);乙二胺四乙酸、无水乙醇(分析纯,广州化学试剂厂);乙酸锌(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);羧甲基纤维素钠(分析纯,合肥巴斯夫生物科技有限公司);聚氧乙烯月桂醚(上海麦克林生化科技有限公司);硫化物溶液标准样品(100 mg/L,生态

环境部环境发展中心标准样品研究所);二氧化硫检测用亚硫酸钠标准溶液(100 mg/L,北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司);氨标准溶液(500 mg/L,生态环境部标准样品研究所);亚硝酸盐标准溶液(100 mg/L,生态环境部标准样品研究所);Al、As、Ba、B、Bi、Be、Co、Cd、Cu、Cr、Fe、Ga、Li、Mn、Mg、Ni、Pb、Sn、Sb、Sr、Ti、Tl、V、Zn 混合标准溶液(100 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);汞单元素标准溶液、铅单元素标准溶液(1 000 μg/mL,中国计量科学研究院);铜单元素标准溶液、锰单元素标准溶液(1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 亚甲基蓝分光光度法原理

空气中的硫化氢在碱性溶液中与锌离子反应生成金属硫化物,在酸性溶液中硫化锌重新释放出硫离子,硫离子与 N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐生成中间产物,氯化铁作为氧化剂参与反应,生成蓝色的亚甲基蓝络合物,其颜色深度与硫离子的浓度呈正相关。

#### 1.2.2 试剂配制

(1) 吸收液:准确称取 1.0 g 羧甲基纤维素钠于 50.00 mL 无水乙醇中,缓慢溶于 750 mL 去离子水,加热至 50~60 °C,使羧甲基纤维素钠完全溶解,冷却至室温;另分别称取 2.1 g 氢氧化钠、4.0 g 乙二胺四乙酸和 1.0 g 乙酸锌,量取 15.00 mL 三乙醇胺,加入 200 mL 去离子水并完全溶解,将溶液缓慢倾入羧甲基纤维素钠溶液中,混匀。(2) 工作显色剂:量取 40.00 mL 盐酸,缓慢加入 400 mL 去离子水,冷却至室温后,加入 0.18 g N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐混匀,去离子水定容至 500 mL,避光保存。(3) 氯化铁溶液:量取 8.00 mL 盐酸,缓慢加入 80 mL 去离子水,冷却至室温后,加入 0.45 g 三氯化铁并混匀,去离子水定容至 100 mL,避光保存。

#### 1.2.3 样品采集

把装有 5 mL 吸收液的大型气泡吸收管连接空气采样泵,以 0.5 L/min 流量采集空气样品 15.0 min,采样后封闭吸收管的进出气口,于清洁容器内运输及保存,每批次样品不少于 2 个样品空白。

#### 1.2.4 样品处理

将采集后的样品吸收液洗涤进气管内壁 3 次,转移至样品管中等待上机测定。若样品溶液中硫化氢的含量超过测定范围,可用吸收液稀释后再测定,结果计算时乘以稀释倍数。

#### 1.2.5 仪器工作条件

AA100 连续流动注射仪中样品液泵管流速为 0.21 mL/min, 工作显色剂泵管流速为 0.84 mL/min, 氯化铁溶液泵管流速为 0.21 mL/min, 空气泵管流速为 0.37 mL/min; 数字式双光束比色计检测器波长 660 nm, 10 mm 流通池; 在分析程序中设定每小时的进样时间与冲洗时间, 软件控制 XY-2 随机自动进样器进样, 进样速度为 50 个/h, 进样时间为 48 s, 冲洗时间为 24 s。

### 1.2.6 标准系列配制

移取 0.00、0.025、0.05、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00、2.50 mL 硫化物溶液标准样品, 分别加入吸收液定容至 50.00 mL, 配制成 0.00、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00 mg/L 的硫化氢标准系列溶液, 在设定的仪器工作条件下进行分析。

### 1.2.7 样品测定

用测定标准系列的操作步骤检测样品和样品空白对照溶液。以硫化氢质量浓度为横坐标, 电信号(相对峰高)为纵坐标绘制标准曲线, 计算空气中硫化氢浓度, 计算公式: 硫化氢( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) =  $C \times V/V_0$ , 其中  $C$  为样品溶液中硫化氢质量浓度(减去样品空白,  $\text{mg}/\text{L}$ );  $V$  为样品吸收液体积( $\text{mL}$ );  $V_0$  为标准采样体积( $\text{L}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收液的选择

本研究首先通过预实验比较几种常用吸收液, 包括氢氧化镉-聚乙烯醇磷酸铵溶液、三乙醇胺碱性溶液、由羧甲基纤维素钠与氯化锌反应制得的乙酸锌-乙酸钠溶液。结果显示, 以上均通过生成金属硫化物沉淀以减少采样和保存过程中硫化物的损失。连续流动注射仪是由进样针吸取样品进行上机操作, 若产生硫化物沉淀, 容易造成进样针堵塞; 其次, 乙酸锌-乙酸钠溶液体系虽不会产生沉淀, 但氯化锌难溶, 在水中水解成不溶性胶粒, 随着时间延长, 吸收液会越来越浑浊, 溶液稳定性不够高。综合考虑, 本研究选择三乙醇胺、乙二胺四乙酸、乙酸锌、氢氧化钠溶液作为吸收体系, 加入羧甲基纤维素钠作为保护胶体阻止沉淀产生, 其中加入无水乙醇增加分散效果。羧甲基纤维素钠是一种阴离子型线性高分子物质, 溶于水后形成弱凝胶, 具有吸湿性、对光热稳定<sup>[17]</sup>, 能够减少硫化物的氧化和光解作用。在采集硫化氢的同时, 羧甲基纤维素钠能增加吸收液的稳定性, 阻止沉淀生成, 满足了连续流动分析-亚甲基蓝光度法上机分析的要求。

### 2.2 方法的线性范围、检出限和定量限

在本方法设定的仪器条件下, 硫化氢质量浓度为 0.05~5.00 mg/L 时线性关系良好, 回归方程为  $y = 11.117x + 6.964.1$ , 相关系数  $r$  为 0.999 5。配制 0.02 mg/L 的硫化氢标准溶液, 上机连续测定 10 次, 测定结果分别为 0.015 7、0.014 3、0.015 0、0.014 7、0.014 4、0.015 5、0.015 5、0.015 5、0.015 8、0.015 4 mg/L, 平均值为 0.015 2 mg/L, 标准差为 0.000 5 mg/L。根据 GBZ/T 210.4—2008<sup>[18]</sup> 中标准差法, 计算出检出限为 0.002 mg/L, 定量限为 0.005 mg/L。以采样体积为 7.5 L, 计算方法最低检出浓度为 0.001 mg/m<sup>3</sup>, 最低定量浓度为 0.004 mg/m<sup>3</sup>。

### 2.3 采样效率

分别将质量浓度为 7.70 mg/m<sup>3</sup> 和 23.09 mg/m<sup>3</sup> 的硫化氢气体充入采气袋中, 串联 2 支内装 5 mL 吸收液的大型气泡吸收管, 以 0.5 L/min 流速采样 15 min, 各采样 3 次, 分别测定前后吸收管的硫化氢含量。以质量浓度为 7.70 mg/m<sup>3</sup> 的硫化氢经采气袋采集后, 前管中硫化氢含量分别为 59.03、58.75、58.62  $\mu\text{g}$ , 后管含量均未检出; 质量浓度为 23.09 mg/m<sup>3</sup> 的硫化氢经采气袋采集后, 前管中硫化氢含量分别为 173.80、173.37、174.66  $\mu\text{g}$ , 后管含量均未检出, 两个浓度组的平均采样效率为 100%。

### 2.4 精密度实验

标准曲线范围内配制低、中、高 3 个质量浓度组, 在第 1 天对每个浓度组平行测定 6 次, 计算 3 个浓度组的批内精密度; 在第 3、第 5 天分别对上述 3 个浓度组平行测定各 6 次, 计算批间精密度。结果显示, 溶液中硫化氢的批内相对标准偏差、批间相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)分别为 0.19%~1.07%、1.53%~2.41%。见表 1。

表 1 精密度实验 ( $n = 6$ )

组别	结果均值/ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	批内精密度		批间精密度	
		标准偏差/ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	RSD/%	标准偏差/ ( $\text{mg}/\text{L}$ )	RSD/%
低质量浓度	1.18	< 0.01	0.19	0.03	2.41
中质量浓度	2.32	0.02	1.07	0.04	1.63
高质量浓度	4.56	0.01	0.24	0.07	1.53

### 2.5 准确度实验

在空气模拟样品中分别加入硫化氢标准溶液, 配制成理论值分别为 0.10、2.50、4.50 mg/L 的系列溶液, 各进行 6 次平行测定, 平均加标回收率为 98.9%~103.2%。见表 2。

### 2.6 稳定性实验

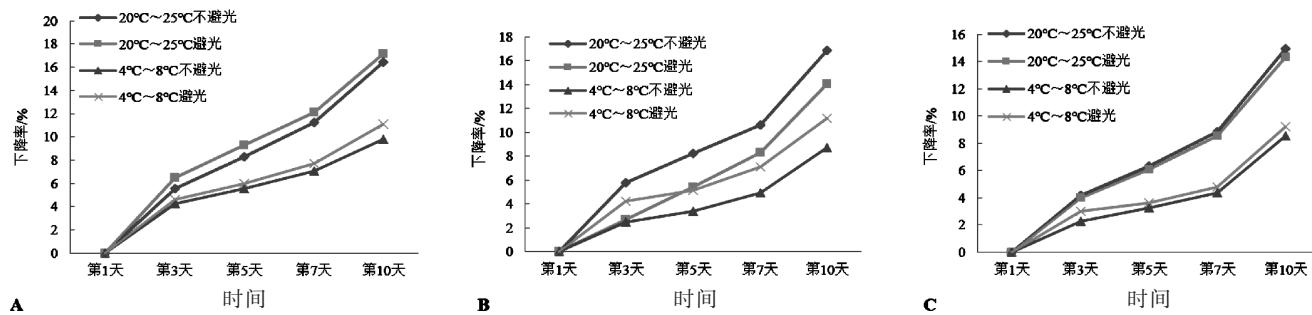
分别移取 1.10、2.30、4.50 mL 质量浓度为 100 mg/L

表2 加标回收率试验 (n=6)

本底 值/ (mg/ L)	加标 值/ (mg/ L)	硫化氢含量测定值/(mg/L)					测定平 均值/ (mg/L)	RSD /%	平均 回收 率/%	
		1	2	3	4	5				
0.078	0.10	0.181	0.182	0.181	0.180	0.181	0.182	0.181	0.42	103.2
0.078	2.50	2.581	2.586	2.587	2.575	2.581	2.576	2.581	0.19	102.7
0.078	4.50	4.332	4.338	4.326	4.328	4.340	4.332	4.333	0.13	98.9

的硫化物溶液标准样品于 100 mL 容量瓶中, 用吸收液定容至刻度线, 配制成质量浓度为 1.10、2.30、4.50 mg/L 的硫化氢标准储备液, 置于室温 20~25 °C、冰箱 4~8 °C, 分为避光和不避光 4 种方式保存, 分组情况见图 1。于第 1、3、5、7、10 天进行分析测定, 以第 1 天的测定结果为 100.0%, 计算不同保存时间下样品浓度的下降率。结果显示, 相同温度保存条

件下, 避光与不避光平均下降率差别最大为图 1B 的第 3、5 天, 在 20~25 °C 室温下避光与不避光的下降率差值分别为 3.09% 和 2.78%, 而 4~8 °C 下的差值分别为 1.73% 和 1.71%。其他条件下下降率接近, 见图 1A、C。考虑到实际应用与成本, 选择不避光保存。根据 GBZ/T 210.4—2008《职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质测定方法》<sup>[18]</sup> 中指出以下降率不超过 10% 的天数为稳定时间, 在不避光条件下, 20~25 °C 室温保存, 第 5 天样品平均下降率为 7.61%, 第 7 天样品平均下降率为 10.23%; 4~8 °C 保存, 第 10 天平均下降率为 9.02%。见图 1。故在不避光条件下, 20~25 °C 可保存 5 d, 4~8 °C 可保存 10 d。



注:图 A 硫化氢质量浓度为 1.10 mg/L; 图 B 硫化氢质量浓度为 2.30 mg/L; 图 C 硫化氢质量浓度为 4.50 mg/L。

图 1 不同条件下硫化氢标准溶液浓度下降率

## 2.7 干扰实验

采用硫化氢溶液为试样, 分别加入不同浓度的氨、二氧化氮、二氧化硫、铜、锰、铅、汞等标准溶液作为干扰物, 采用连续流动分析-亚甲基蓝光度法进行测定, 判断干扰物对硫化氢测定结果的影响。结果显示, 氨、铜、锰、铅对硫化氢测定结果影响较小; 当二氧化氮浓度为 8.0 mg/L、二氧化硫浓度为 10.0 mg/L 时, 硫化氢浓度平均分别下降了 9.10% 和 9.67%, 说明工作场所空气中二氧化氮、二氧化硫的存在对本方法产生了干扰; 质量浓度 0.5 mg/L 以下的汞单元素以及 0.1 mg/L 以下 Al、As、Ba、B、Bi、Be、Co、Cd、Cu、Cr、Fe、Ga、Li、Mn、Mg、Ni、Pb、Sn、Sb、Sr、Ti、Tl、V、Zn 混合金属对测定结果影响不明显。

## 2.8 样品实测比对实验

采用连续流动分析-亚甲基蓝光度法和 GBZ/T 160.33—2004《工作场所空气有毒物质测定 硫化物》<sup>[9]</sup> 硝酸银比色法, 同时对 20 个工作场所空气样品并进行检测; 连续流动分析-亚甲基蓝光度法测定硫化氢浓度在 0.02~2.35 mg/m<sup>3</sup> (以 7.5 L 空气样品计) 之间, 与硝酸银比色法测定结果一致, 见表 3。

表3 方法比对实验 (n=20)

序号	空气样品中硫化氢质量浓度/(mg/m <sup>3</sup> )		序号	空气样品中硫化氢质量浓度/(mg/m <sup>3</sup> )	
	连续流动分析-亚甲基蓝光度法	硝酸银比色法		连续流动分析-亚甲基蓝光度法	硝酸银比色法
1	0.68	0.53~1.07	11	0.04	<0.53
2	0.33	<0.53	12	1.13	1.07
3	0.19	<0.53	13	0.15	<0.53
4	0.82	0.53~1.07	14	0.48	<0.53
5	0.44	<0.53	15	0.99	1.07
6	0.56	0.53	16	1.65	1.60
7	1.45	1.07~1.60	17	2.13	2.13
8	0.53	0.53	18	0.64	0.53~1.07
9	2.35	2.13~2.67	19	1.26	1.07~1.60
10	0.02	<0.53	20	0.11	<0.53

注: 硝酸银比色法采用目视比色, 根据国标浓度配制曲线, 若样品色度在两个标准浓度点间, 则用数值区间范围表示。

## 3 讨论

空气中硫化氢不稳定, 受环境因素影响大, 吸收液的保存影响着测定结果的准确性。本研究以三乙醇胺碱性溶液为基础, 加入羧甲基纤维素钠阻止硫化物沉淀产生, 使吸收液适合上机操作。GBZ/T

160.33—2004<sup>[9]</sup> 中硝酸银比色法的最低检出浓度为 0.53 mg/m<sup>3</sup> (以 7.5 L 空气样品计), 本法的检出限为 0.002 mg/L, 最低检出浓度为 0.001 mg/m<sup>3</sup> (以 7.5 L 空气样品计), 有效降低了方法检出限以及工作场所空气中硫化氢的最低检出浓度, 提高了检测方法的灵敏度。本研究采用 5 mL 吸收液进行采样, 若采样现场空气中硫化氢浓度较高, 则可采用 10 mL 吸收液进行采样。在实际检测工作中, 样品从采样、运输、受理到检测, 存在时间差, 样品的稳定性直接影响检测结果的可靠性。稳定性实验是方法开发和优化的基础, 作为质量控制手段以评估样品在保存过程中的变化, 减少实验误差。根据 GBZ/T 210.4—2008<sup>[18]</sup> 规定, 样品稳定时间为下降率不超过 10% 的天数。本研究通过稳定性实验测得本方法条件下硫化氢样品在 20~25 ℃ 室温下至少可保存 5 d, 4~8 ℃ 条件下至少可保存 10 d。空气中共存的氨、氮氧化物、二氧化硫均可能对硫化氢反应产生影响。另外由于 Cu<sup>+</sup> 等金属离子的存在对硫化物有氧化作用, 可能造成硫化氢的损失。通过加入不同量的干扰物质进行干扰实验, 结果显示, 工作场所空气中二氧化氮、二氧化硫的存在可对本法产生干扰。连续流动分析法取样量少, 可进行平行样, 甚至多次分析, 以评估实验的重复性, 增加结果的可靠性和准确性。

综上所述, 本方法采用连续流动分析-亚甲基蓝光度法测定工作场所空气中硫化氢, 检出限低, 精密度好, 准确度高; 采用低毒试剂, 实行自动化操作, 操作简单、抗干扰能力强, 适用于大批量样品测定以及应急检测, 为空气中硫化氢的检测提供了技术参考。

**作者声明** 本文无实际或潜在的利益冲突

## 参考文献

- [1] 马团校. 硫化氢腐蚀与防护[J]. 全面腐蚀控制, 2021, 35(1): 91~93.
- [2] 刘红英. 硫化氢气体检测方法及安全防范对策[J]. 计量与测试技术, 2021, 48(11): 79~81.
- [3] 侯雪, 王卓, 高正娇. 亚甲基蓝分光光度法测定环境空气和废水中硫化氢的分析[J]. 现代盐化工, 2023, 50(2): 29~31.
- [4] 高艳秋, 于瑞祥, 董翊, 等. 气体产品中硫化物的检测方法比较[J]. 检验检疫学刊, 2019, 29(4): 36~38.
- [5] 李伟华, 王加雄, 邓奇根. 中国硫化氢事故特点及防治方法探讨[J]. 工业安全与环保, 2022, 48(9): 40~44.
- [6] MO W, SHEN J, HUANG X, et al. Acute myocardial injury following hydrogen sulfide poisoning [J]. Ind Health, 2020, 36(10): 750~758.
- [7] AVENTAGGIATO L, COLUCCI A P, STRISCIULLO G, et al. Lethal hydrogen sulfide poisoning in open space: an atypical case of asphyxiation of two workers [J]. Forensic Sci Int, 2020, 308: 110122.
- [8] 王文和, 张爽, 刘林精, 等. 1992—2017 年近 25 年硫化氢中毒事故统计分析研究[J]. 工业安全与环保, 2020, 46(2): 1~5.
- [9] 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气有毒物质测定 硫化氢: GBZ/T 160.33—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [10] 杨倩, 李波, 华绍广. 分光光度法测定工作场所空气中硫化氢含量[J]. 现代矿业, 2017, 33(2): 193~195.
- [11] 高晓静, 倪彤, 沈睿, 等. 离子色谱-脉冲安培法测定空气中微量硫化氢[J]. 色谱, 2024, 42(8): 766~772.
- [12] 罗金涛, 姚晓瑞. 气相色谱法分析微量硫化氢、羰基硫条件优化研究[J]. 能源科技, 2023, 21(6): 92~96.
- [13] MORETTI M, BALLARDINI M, SIODAMBRO C, et al. Fatal poisoning of four workers in a farm: distribution of hydrogen sulfide and thiosulfate in 10 different biological matrices [J]. Forensic Sci Int, 2020, 316: 110525.
- [14] 何楚婷. 工作场所空气中硫化氢浓度测定方法改进探讨[J]. 当代化工研究, 2022(19): 72~74.
- [15] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法(第四版增补版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [16] 宋洁, 朱敏睿, 杨帆. 连续流动分析仪测定水中硫化物方法优化的研究[J]. 甘肃水利水电技术, 2018, 54(4): 6~9.
- [17] 王婷. 酸性含乳饮料复配稳定剂[J]. 食品工业, 2021, 42(6): 106~109.
- [18] 中华人民共和国卫生部. 职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质测定方法: GBZ/T 210.4—2008[S]. 北京: 人民卫生出版社, 2008.

收稿日期: 2024-09-24